

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-031510

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 09-186624

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 11.07.1997

(72)Inventor : SHIMOFUSACHI TAKESHI

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance initial Coulomb efficiency, discharge capacity, and a charge and discharge cycle life by reforming the surface of a negative electrode, provided together with a chargeable and dischargeable positive electrode containing lithium ions and polymer electrolyte, and made of a carbon material which stores and discharges the lithium ions through plasma processing.

**SOLUTION:** A transition metal oxide, a composite oxide of the same and lithium, a transition metal sulfide, or a conductive polymer such as polyaniline is used for a positive electrode. After cleaning or the formation of a graft active point such as a radical or the like of the surface of graphite, coke, or the like by an Ar plasma, a monomer or the like, imparting the conductivity of both ions and electrons is introduced and is grafting polymerized on the surface to be a negative electrode material. Normally, a polymer electrolyte containing electrolyte in a gel-like polymer is used. Since no carbon material is allowed to dissolve directly in the electrolyte, the decomposition of the electrolyte is suppressed on the surface thereof, and the intercalation of only the lithium ions is conducted smoothly by cutting the electrolyte.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-31510

(43) 公開日 平成11年 (1999) 2月2日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

D

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-186624

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(22) 出願日

平成9年 (1997) 7月11日

(72) 発明者 下房地 剛

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 ポリマー電解質を用いたリチウム二次電池において、初期クーロン効率、放電容量が高くサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオンを含有する充放電可能な正極を、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料からなる負極と、ポリマー電解質を備えたリチウム二次電池において、表面をプラズマ表面処理により改質した炭素負極材を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

FP04-0233-
00WO-TD
04.11.-2
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを含有する充放電可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料からなる負極と、ポリマー電解質を備えたリチウム二次電池において、表面をプラズマ表面処理により改質した炭素負極材を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 プラズマ表面処理が電子伝導性、イオン伝導性のいずれか又は両方を持つモノマーのプラズマ開始重合もしくはプラズマ重合であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 ポリマー電解質が非水電解液含有ゲル状ポリマー電解質であることを特徴とする請求項1、2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 プラズマ表面処理に用いるモノマーが、モノベンゾクラウンエーテルもしくはジベンゾクラウンエーテルと、重合性官能基とを有するモノマーであることを特徴とする請求項1、2、3に記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池に存する。更に詳しくは、電解液に代えて（電解液を含有した）ポリマー電解質を用いたリチウム二次電池に存し、初期クーロン効率、放電容量が高くサイクル特性に優れたリチウム二次電池に存する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、カメラ一体型VTR装置、オーディオ機器、携帯型コンピュータ、携帯電話等様々な機器の小型化、軽量化が進んでおり、これら機器の電源としての電池に対する高性能化要請が高まっている。中でも電気自動車の動力源としての電池として高電圧、高エネルギー密度で、且つ優れたサイクル特性の実現が可能なリチウム二次電池の開発が盛んになっている。リチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極と負極及び非水電解質液とからなり、従来、これら高電圧系電池の電解液として非水系の電解液が用いられていた。ところが、非水系電解液を用いた電池は濾液や発火の危険を有していることから近年では、安全性を向上させるために非水電解液を、例えばゲル状ポリマーに電解液を含有させた電解質の開発が行われている。

【0003】 特にリチウム二次電池においては液体電解質を用いた際に生ずるリチウムのデンドライト析出による内部短絡からくる発熱、発火が問題となっており、ポリマー電解質の適応が望まれていた。さらに上記のような、ゲル高分子中に電解液を含有した電解質等を含めたポリマー電解質は、従来のリチウム二次電池と異なりセパレータを用いずとも、この二次電池系で使用されるセパレータの代用を勤めることが可能となるので、ポリマー電解質を挟んで正極と負極と接合させて用いることが出来る。この様なポリマーは液系に比して軽量で形状

柔軟性を有するので、例えばシート状が如き薄膜化が可能であり、軽量、省スペースな電池が作成可能となる有利な点がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 この様なポリマー電解質のイオン伝導は主に電解質中の非水電解液相を介して行われるため、イオン伝導度、分解電圧等の電気化学的な性質は非水電解液にその主たる部分が従うが、この非水電解液を含有するポリマーマトリックスが力学的な強度を維持するため流動性が極めて低く、正極又は負極の活物質との接合界面が少ないことから高率での充放電が悪いという問題点を有していた。また、そもそもポリマーを用いない従来型の非水電解液系、二次電池においても、リチウム二次電池が本来有する特性を十分に発現しておらず、サイクル寿命、充放電容量、エネルギー密度とも充分とは言えない。

【0005】 その大きな原因の一つは用いられる負極にある。すなわち、金属リチウムを負極に用いた場合、充電時に析出するリチウムが針状のデンドライトを形成し、正・負極間の短絡を起こし易くなり、サイクル寿命、安全性の観点で問題がある。また、リチウムの反応性が非常に高いために、負極表面が電解液の分解反応により変成され、そのため、反復使用によって電池容量の低下が起こる問題もある。これらリチウムの二次電池における問題点を解決するために、種々の負極材の検討がなされている。

【0006】 例えば、リチウムを含む合金として、リチウム-アルミニウム合金、ウッド合金等を負極に用いることが検討されている。しかし、作動温度や充放電条件の違いにより結晶構造が変化するなど問題点を有している。

【0007】 また、炭素材料の利用も検討されている。すなわち、充電時に生成するリチウムイオンを黒鉛層間に取り込み（インターカレーション）、いわゆる層間化合物を形成することによりデンドライトの生成を阻止しようとする試みである。ところが、炭素材料を負極に用いて充放電した場合には、1サイクル目の充電効率が悪く、正極のリチウムイオンを有効に利用することができなかった。効率の悪い原因は、1サイクル目の充電の初期に観察される、リチウム電位に対して0.8V付近で電位のプラトーを示す不可逆反応に起因している。

【0008】 これは溶媒の分解による炭素負極表面への皮膜形成反応であることが、多くの研究で明らかになりつつある。しかし、その不働態皮膜がどのような反応で生成し、どのような化学組成、あるいは構造を有しているかは明らかになっていない。

【0009】 また、この不可逆反応は、炭素材料表面に存在する有機官能基（-OH、-COOHなどの官能基）とリチウムとの反応に起因すると考え、熱処理、還元処理などにより、有機残基を除去する研究も行われて

いる。(菊地ら、第33回電池討論会講演要旨集、p193、1993)(駒沢ら、電気化学会秋季大会講演要旨集、p205、1993)

このような不可逆反応のために、正極のリチウムイオンが有効に利用されず、電池のエネルギー密度は低下した。また、不可逆反応にともないガスの発生が観察され、充放電サイクル寿命にも悪影響があった。本発明の目的は、ポリマー電解質を備えたりチウム二次電池において、負極材表面の改質により、初期クーロン効率、放電容量の向上、及び充放電サイクル寿命の改善されたり

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】炭素負極に起因する不可逆反応を解決するために鋭意検討した結果、プラズマ表面処理によりイオン伝導性、電子伝導性を付与した炭素負極材を用いることにより、初期クーロン効率、放電容量が高く、高サイクル寿命を示すリチウム二次電池を実現できることを見出した。すなわち、本発明の要旨はリチウムイオンを含有する充放電可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料からなる負極と、ポリ

マー電解質を備えたりチウム二次電池において、表面をプラズマ表面処理により改質した炭素負極材を用いることを特徴とするリチウム二次電池にある。

【0011】リチウムイオンが炭素負極材にインターカレートする際、リチウムイオンを溶媒和した電解液が炭素材表面でカットされ、リチウムイオンのみがインターカレートする。このとき、炭素材表面にイオン伝導性、電子伝導性を持つ分子がグラフトされていると、炭素材と電解液が直接溶解しないことから、炭素表面での電解液分解が抑制され、また、溶媒和のとれたリチウムイオンがスムーズにインターカレートする。このことにより、初期のクーロン効率と放電容量を高めることができ、ガスの発生も少なく、充放電サイクル数が経過しても基板からの剥離も生じないことから、安定したサイクル特性も得ることができる。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明を具体的に説明する。本発明のリチウム二次電池は正極、負極及びポリマー電解質を主たる構成要件としている。まず本発明のリチウム二次電池における電極について説明する。一般的に、リチウム二次電池における正極や負極は、アルミニウム箔や銅箔の様な集電体上に正極(負極)活物質、導電材料、及び結合樹脂(バインダー)、溶媒等を含有する塗料を塗布、乾燥して製造する。本発明における正極に用いる活物質である、リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては、無機化合物としてはFe、Co、Ni、Mn、等の遷移金属の遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物等が挙げられる。具体的には、 $MnO$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $TiO_2$ 等の遷移金属酸化物粉末、ニッケル酸リチウム、コバ

ルト酸リチウムなどのリチウムと遷移金属との複合酸化物粉末、 $TiS_2$ 、 $FeS$ などの遷移金属硫化物粉末が挙げられる。有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。又無機化合物、有機化合物などを混合して用いても良い。

【0013】負極材料としては、リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としてグラファイトやコークス等の炭素材料を用いる。これら負極材は、その表面をプラズマにより改質したものをを用いる。プラズマ表面処理としては通常、Arプラズマで炭素材表面をクリーニングし、また表面にラジカル等のグラフト活性点をつくった後、モノマーを導入し材表面にグラフト重合を行う。このとき、プラズマを発生させたまま行えば、プラズマ重合となり、プラズマを発生させなければプラズマ開始重合となる。一般に、プラズマ重合では分子構造が破壊されやすいため、パルス状プラズマ等を用いて、モノマーの電子伝導性、イオン伝導性部が破壊されない様にプラズマ処理する方が好ましい。プラズマ開始重合では、モノマー構造の破壊はほとんど無いが、活性種寿命が短いと重合度が上がらないため、表面全体がグラフトポリマーで

おおわれる様処理時間、内部圧力等の条件を調節する。

【0014】プラズマ処理に用いられるモノマーとしては、イオン伝導性モノマーとして、エチレンオキシド鎖あるいはクラウンエーテル構造を有する重合性分子、電子伝導性モノマーとしてフェニル基、ベンジル基等芳香環を有するモノマーや、導電性ポリマーの原料モノマーであるアニリン、ピロール等が挙げられる。また、これらの機能を同一分子内に合わせもつモノマーも好ましい。例えば、モノベンゾクラウンエーテルやジベンゾクラウンエーテルに重合性官能基を結合させたモノマーでは、クラウンエーテル環がイオン伝導性をベンゼン環が電子伝導性を有し、単一のモノマーをプラズマで重合することで炭素材表面にイオン、電子の両伝導性を付与でき、より好ましい。

【0015】バインダーとしては、電解液等に対して安定である必要があり耐候性、耐薬品性、耐熱性、難燃性等が望まれる。例えばポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリビニルピロリドン(PVP)が挙げられる。さらにイオン伝導性に優れた材料が望ましく例えば架橋性のポリエチレンオキシド樹脂等が挙げられる。さらに好ましくは、ポリエチレンオキシド樹脂末端にアクリル基、メタアクリル基等を導入し熱や紫外線等により架橋させることが望ましい。導電性物質としては、リチウムを吸蔵放出可能な化合物粉末に適量混合して導電性を付与できる物であれば特に制限は無いが、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末や、使用する電極電位で安定な金属粉末などが挙げられる。

【0016】これら導電性物質のDBP吸油量は120cc/100g以上が好ましく、特に150cc/100g以上が電解液を保持するという理由から好ましい。

活物質との重量比は、98/2~90/10の範囲が好ましい。正極負極を形成する塗料の溶媒としては、前記バインダーを溶解可能でかつ容易に乾燥するものが好ましく、例えばアクリロニトリル、ジメチルカーボネート等が挙げられる。

【0017】正極の集電体としては、一般的にアルミ箔を用いる。負極の集電体としては、銅箔を用いる。これら集電体表面には予め粗化処理を行うと結着効果が高くなるので好ましい。表面の粗面化方法としては、機械的研磨法、電解研磨法または化学研磨法が挙げられる。機械的研磨法としては、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシなどで集電体表面を研磨する方法が挙げられる。

【0018】ポリマー電解質としては、一般的には、ゲル状ポリマー中に電解液を含有するもの（以下、これを単にポリマー電解質ということがある）を用いる。ゲル状ポリマーに含有させる電解液は非水電解液が好適であり、これは非水溶媒に電解質を溶解させたものを用いるのが一般的である。ポリマー電解質に用いる電解液としては、電解質として上記正極活物質及び負極活物質に対して安定であり、かつリチウムイオンが前記正極活物質あるいは負極活物質と電気化学反応をするための移動を行い得る非水物質であればいずれのものでも使用することができる。

【0019】具体的には $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiHF}_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiSO}_2\text{CF}_3$ 等が挙げられる。これらのうちでは特に $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ が好適である。これら電解質の電解液における含有量は、一般的に0.5~2.5mol/lである。

【0020】このポリマー電解質を溶解する溶媒は特に限定されないが、比較的高誘電率の溶媒が好適に用いられる。具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のグリム類、 $\gamma$ -ブチラクトン等のラクトン類、スルフォラン等の硫黄化合物、アセトニトリル等のニトリル類等の1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。これらのうちでは、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類から選ばれた

1種又は2種以上の混合溶媒が好適である。

【0021】上記電解質溶解液をゲル状態で保持するポリマーとしては、例えばポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンオキサライドのイソシアネート架橋体、重合性オリゴエチレンオキサライド架橋体、フェニレンオキシド、フェニレンスルフィド系ポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリビニルクロライド等が挙げられる。本発明のリチウム二次電池の形状は、円筒型、箱形、ペーパー型、カード型など種々の形状とすることができる。

【0022】

【実施例】以下に、好適な実施例と比較例を用いて本発明を説明する。正極は、リチウムコバルト複合酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )と、導電剤としての炭素末、および結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを、90:3:7の重量比で充分混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を適量加えてペースト状にした後、ステンレス箔上に厚さ約250 $\mu\text{m}$ で塗布し、温度200℃で真空乾燥後、圧延して、直径16mmの円板状に打ち抜いたものである。ここで使用した正極の電気容量は、負極の完全充放電サイクル試験を行うため、負極の電気容量に対して充分大きな容量を持つような構成とした。

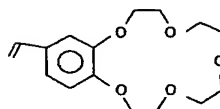
【0023】【実施例1, 2】負極には炭素材料として人造黒鉛粉末を用いた。この粉末をエバポレータ様のフラスコに入れ、外部電極式のプラズマ発生装置でフラスコを回転させながら処理した。プラズマ条件としては、

Arプラズマ 100g人造黒鉛  
Ar. 500mtorr  
40W  
10min

で表面のクリーニング、活性点を作り、ここに、下記モノマー

【0024】

【化1】

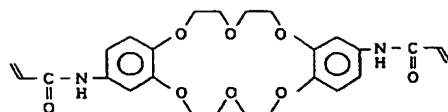


モノベンゾクラウンエーテルモノマー

(実施例1)

【0025】

【化2】



ジベンゾクラウンエーテルモノマー

(実施例2)

【0026】を導入し、Arプラズマでできた表面活性点からモノマーをグラフト重合させた。このプラズマ表面処理された人造黒鉛102部に対して16部のPVdFをバインダーとして混合し、NMPを適量加えてペーストとし、銅箔上に約200 $\mu$ mの厚さに塗布した。200℃で真空乾燥後、圧延して直径16mmの円板状に打ち抜いて負極とした。これら正、負極材の表面にポリマー電解質を塗布し、UV架橋重合により製膜した。

【0027】ポリマー電解質としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1:1で混合した溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1モル/lの濃度で溶解させた電解液90部に平均分子量400万のポリエチレンオキサイド0.3部、ヘンケル社製オリゴエチレンオキサイドモノマー、Photomer 4050を6部、Photomer 4158を3部、チバガイギー社製光重合開始剤ダロキュア1173を0.5部混合したものをを用いた。こうしてできた正、負極材を電解質層同志を合わせる形で積層しコイン電池型ケースにかしめ電池とした。

【0028】〔実施例3, 4〕Arプラズマの後モノベンゾクラウンエーテルモノマー（実施例3）、ジベンゾ

10 クラウンエーテルモノマー（実施例4）を導入し、Ar 500mtorr、150W、ON 10msec、OFF 150msecのパルスプラズマを10min照射したこと以外は、実施例1と同様の方法で電池とした。

【0029】〔比較例1〕比較例として、プラズマ処理しない人造黒鉛を用いたこと以外は実施例と同様にして電池としたものを作製した。これらの電池を1mAの定電流で充放電し、放電容量と充放電のクーロン効率のサイクル特性を評価した。表1に、実施例および従来例の電池について、1サイクル目の充電容量、放電容量および初期クーロン効率を示した。充電容量、放電容量は、負極に使用した炭素材料の単位重量当たりの容量に換算して表示した。また、これらの電池について、サイクル特性として初期放電容量を100%としたとき、容量保持率が80%以下になったサイクル数で評価した。表1から分るように、プラズマ処理した炭素材を用いたものは放電容量、初期クーロン効率サイクル特性共に向上していることが分る。

【0030】

【表1】

表 1

	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	クーロン効率 (%)	サイクル特性
実施例1	410	359	87.6	300以上
実施例2	406	367	90.4	300以上
実施例3	409	353	86.3	300以上
実施例4	409	359	87.8	300以上
比較例1	413	325	78.7	10以下

【0031】

【発明の効果】本発明は、イオン伝導性、電子伝導性を持つモノマーをプラズマにより表面に重合した負極炭素

材料を用いることで、放電容量、初期クーロン効率、サイクル寿命の高いポリマーリチウム二次電池を提供するものである。